Ueber aromatische Schwefelverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der

Philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Albert-Ludwigs-Universität

zu

Freiburg im Breisgau

von

Hans Schraube

aus

Ludwigshafen am Rhein.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

HEIDELBERG.

Universitäts-Buchdruckerei von J. Hörning.

1908.

Dekan:

Herr **Professor Deecke.**

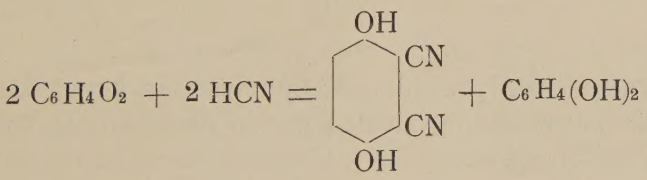
Referent:

Herr **Professor Gattermann.**

Einleitung.

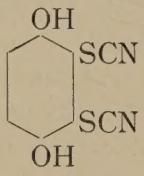
Die im Folgenden beschriebenen Versuche über aromatische Schwefelverbindungen zerfallen in zwei Teile. Im ersten Teil wurde für einen Endzweck, dessen Erörterung an dieser Stelle zu weit führen würde, die Einwirkung von Rhodanwasserstoff auf Chinon einem näheren Studium unterworfen. Meine Versuche knüpfen sich an eine Arbeit von Thiele und Meissenheimer (B. XXXIII, 675) an, worin die Einwirkung von Cyanwasserstoff auf Chinon behandelt ist. Die genannten Autoren liessen nascierende Blausäure auf Chinon in alkoholischer Lösung einwirken, wobei Dicyanhydrochinon neben Hydrochinon gebildet wird, indem zwei Moleküle der Blausäure mit zwei Molekülen des Chinons in Reaktion treten.

Das Dicyanhydrochinon entsteht dabei im Sinne der Gleichung:

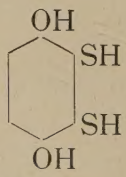


Es wurde zu diesem Zweck Chinon unter Zugabe von verdünnter Schwefelsäure mit Alkohol in Lösung gebracht und hierzu bei gewöhnlicher Temperatur eine konzentrierte Lösung von Cyankalium bis zur alkalischen Reaktion gegeben; hierauf mit Mineralsäure angesäuert, mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Der beim Verdampfen des Äthers hinterbleibende Rückstand wurde mit Wasser versetzt, wobei das Dicyanhydrochinon in Blättchen ausfiel, die sich aus Wasser umkristallisieren liessen.

Diese mit guter Ausbeute und glatt verlaufende Reaktion liess erwarten, dass bei der Einwirkung von Rhodanwasserstoff auf Chinon vielleicht ein Dirhodanhydrochinon



entstehen könnte, aus dem dann durch Spaltung ein Dimerkaptan des Hydrochinons:

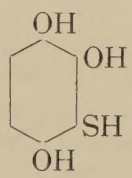


hätte erhalten werden können, dessen Gewinnung die Veranlassung zu den ersten der nachfolgenden Versuche war.

Bei den zu diesem Zwecke angestellten Versuchen entstand nun merkwürdigerweise nicht das zu erwartende Dirhodanhydrochinon, sondern ein Körper, dessen Analyse das Fehlen des Stickstoffs ergab. Die Konstitution dieses stickstofffreien Produktes zu ermitteln war nun zunächst die Aufgabe, die mir von Herrn Professor Gattermann gestellt wurde.

Zu diesem Zwecke wurden verschiedene Derivate dargestellt, deren Verhalten Aufklärung über die Zusammensetzung ihrer Muttersubstanz bringen sollte. Leider war es mir nicht vergönnt, dieses Ziel zu erreichen, da die Darstellung von Derivaten und Abbauprodukten des Stammkörpers mit grossen Schwierigkeiten verknüpft war.

Nur mit aller Reserve möchte ich es als möglich hinstellen, dass in dem durch Einwirkung von Rhodanwasserstoff auf Chinon erhaltenen Produkt möglicherweise ein Körper vorliegt, welcher der Formel



entspricht.

Die Gründe, die hierfür sprechen, sollen im speziellen Teil dieser Abhandlung dargelegt werden.

Die Aufgabe des zweiten Teils dieser Arbeit bestand darin, eine Reihe bisher unbekannter Derivate des p-Nitrothiophenetols und des p-Amidothiophenetols darzustellen. Im hiesigen Labora-

urium hat schon Herr M. Williams auf dem Wege zum p-Thiophenetylaldehyd einige derartige Derivate dargestellt, und es schien interessant genug, hier Lücken auszufüllen durch Darstellung weiterer unbekannter Körper dieser Klasse. Unter anderem gelang es mir, die Thiophenetyl-p-Carbonsäure darzustellen, was Herrn Williams unter Anwendung der Grignard'schen Reaktion nicht möglich war.

Spezieller Teil.

I.

Die Einwirkung von Rhodanwasserstoff auf Chinon.

Die Reaktion von Rhodanwasserstoff mit Chinon wurde nach zwei Methoden bewerkstelligt: 1) in alkoholischer und 2) in wässeriger Lösung. Das Arbeiten in alkoholischer Lösung ergab bessere Ausbeuten und wurde daher für die Darstellung im grösseren Masstabe beibehalten.

1. In einem dickwandigen, gut verschliessbaren Gefäss wurden 10 g Chinon und 9 g Rhodankalium in 150 ccm Alkohol gelöst und mit einer abgekühlten Mischung von 14 g konzentrierter Schwefelsäure und 14 ccm Alkohol unter Wasserkühlung versetzt, wobei das Reaktionsgemisch sich blutrot färbte. In der Schüttelmaschine wurde nun ca. $^1/_2$ Stunde lang kräftig durchgeschüttelt, bis die Lösung fast farblos geworden war. Das von dem gebildeten Kaliumsulfat abgesaugte Filtrat wurde auf etwa ein Drittel seines Volumens eingedampft, worauf beim Versetzen mit Wasser das gebildete Produkt als dicker Kristallbrei ausfiel. Die Mutter-

lauge gab nach weiterem Eindampfen noch reichliche Mengen an Substanz. Ausbeute ca. 60% der Theorie. Das so erhaltene Material wurde aus Wasser, in dem es in der Kälte schwer löslich ist, umkristallisiert und bestand aus feinen gelben Nadeln, die bei 170° schmolzen.

2. In einem Rundkolben wurden 10 g Chinon mit 150 ccm verdünnter Schwefelsäure sowie mit einer Lösung von 9 g Rhodankalium in 20 ccm Wasser versetzt, worauf das Gemisch ca. ½ Stunde am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt wurde, wobei nahezu Entfärbung eintrat. Auch hier war anfangs Rotfärbung eingetreten und gleichzeitig hatte sich ein dunkles Harz gebildet, welches die Ausbeute wesentlich beeinträchtigte. Die Lösung wurde heiss filtriert und schied beim Erkalten das Reaktionsprodukt in Kristallen ab. Die Mutterlauge wurde auf die Hälfte eingedampft und ergab noch eine kleine Menge Substanz. Die Gesamtausbeute betrug etwa 40% der theoretischen.

Aus Wasser mehrere Male umkristallisiert zeigte auch dieses Produkt einen Schmelzpunkt von 170°.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

Formel: $C_6H_6O_3S$. Mol. = 158.

Angew. Substanz = 0,1609 g

Gef. CO_2 = 0,2680 g. Gef. H_2O = 0,0109 g

Berechnet:	Gefunden:
45,54% C	45,43% C
3,82% H	3,77% H

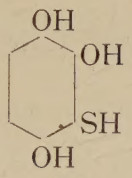
S-Bestimmung:

Angew. Substanz = 0,1359 g

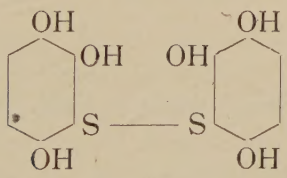
Gef. $BaSO_4$ = 0,2024 g

Berechnet:	Gefunden:
20,28 % S	20,45 % S

Diese Analysen stimmen für den Körper



Da nun aber das Disulfid:



fast die gleiche prozentische Zusammensetzung besitzt, so konnte durch eine quantitative Analyse allein nicht mit Sicherheit festgestellt werden, welcher von diesen beiden Körpern nun tatsächlich vorlag. Eine Molekulargewichtsbestimmung sprach für den ersten Körper. Sie wurde nach der Gefrierpunktserniedrigungsmethode mit Naphtalin als Lösungsmittel ausgeführt.

Molekulargewichtsbestimmung.

Angew. Substanz = 0,1169 g
Naphtalin = 10,00 g
Depression = 0,45°.
Gefundenes Molekulargewicht = 182,
berechnetes „ = 158.

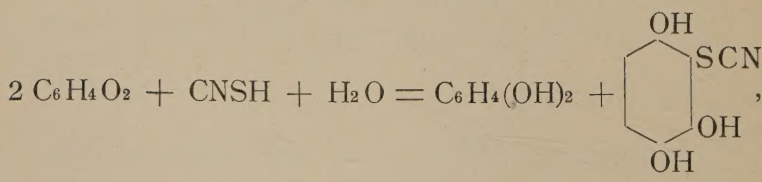
Das Molekulargewicht des Disulfides würde 314 sein.

Stickstoff konnte in dem Körper weder qualitativ noch quantitativ nachgewiesen werden.

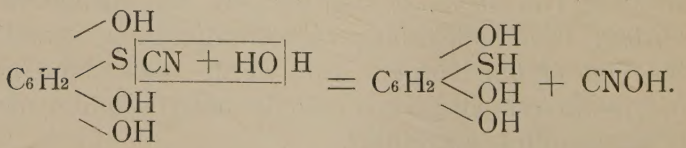
Er reagierte auf Lakmus sauer und löste sich leicht in Alkali unter rascher Bräunung durch Oxydation.

Die Entstehung dieses Körpers und das Fehlen des Stickstoffs lassen sich wohl durch folgenden Reaktionsverlauf erklären:

Zunächst wirkt je ein Molekül Rhodanwasserstoff und Wasser auf zwei Moleküle Chinon ein, wobei eins der letzteren zu Hydrochinon reduziert wird:



worauf dann die Rhodangruppe unter der Einwirkung des Wassers oder der Schwefelsäure in folgender Weise gespalten wird:

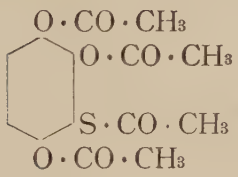


Die entstehende Cyansäure zerfällt natürlich sofort in Kohlensäure und Ammoniak.

Ich möchte jedoch nochmals betonen, dass ich die aufgeführten Formeln nur mit allem Vorbehalt gebe.

Zur Identifizierung dieses Stoffes wurden weiterhin dargestellt: eine Acetylverbindung, eine Benzoylverbindung und ein Urethan.

Die Acetylverbindung.



Zur Darstellung der Acetylverbindung wurden 3 g des Ausgangsmaterials mit der für die Tetraacetylverbindung berechneten Menge, d. h. 8 g Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Natriumacetat $2^1/_2$ Stunden lang am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde dann mit Wasser verdünnt, mit Natriumcarbonat neutralisiert und ausgeäthert. Der nach dem Verdampfen des Äthers bleibende Rückstand liess sich aus wenig Alkohol umkristallisieren. Es schieden sich feine, seideglänzende Nadeln aus, die mehrere Centimeter lang waren und bei 89° schmolzen. Die Analyse ergab folgende Resultate:

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

Formel: $C_{14}H_{14}O_7S$. Mol. = 326,15.
Angew. Substanz = 0,1397 g.
Gef. CO_2 = 0,2632 g. Gef. H_2O = 0,0499 g.

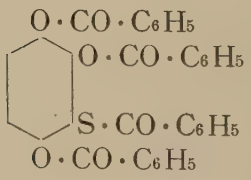
Berechnet:	Gefunden:
51,51 % C	51,83 % C
4,32 % H	4,00 % H.

S-Bestimmung.

Angew. Substanz = 0,1886 g
Gef. $BaSO_4$ = 0,1362 g

Berechnet:	Gefunden:
9,83 % S	9,91 % S.

Die Benzoylverbindung.



3 g der Ausgangssubstanz wurden in Wasser gelöst, mit einem Überschuss an Benzoylchlorid versetzt und mit Natronlauge alkalisch gemacht. Unter lebhafter Reaktion, die nach gelindem Erwärmen eintrat, bildete sich die Benzoylverbindung, wobei durch teilweise Oxydation des Ausgangs-

materials starke Braunfärbung sich zeigte. Das ölig sich abscheidende Produkt erstarrte beim Abkühlen und Reiben mit einem Glasstab zu einer kristallinischen Masse. Es wurde aus verdünntem Alkohol umkristallisiert und bildete dann schneeweisse Blättchen vom Schmelzpunkt 108°. Durch kaltes Alkali wird der Körper nicht verändert; beim Kochen damit tritt jedoch langsam Zersetzung ein unter Bräunung des zurückgebildeten Ausgangsmaterials. Die Analyse ergab folgende Resultate:

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

Formel: $C_{34}H_{22}O_7S$. Mol. = 574,21.

Angew. Substanz = 0,1001 g.

Gef. CO_2 = 0,2602 g. Gef. H_2O = 0,0337 g.

Berechnet:	Gefunden:
71,05 % C	70,89 % C
3,86 % H	3,77 % H.

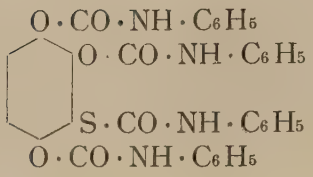
S-Bestimmung.

Angew. Substanz = 0,1976 g

Gef. $BaSO_4$ = 0,0809 g

Berechnet:	Gefunden:
5,58 % S	5,62 % S

Das Urethan.



Phenylisocyanat (Carbanil) $C_6H_5 \cdot N : CO$ verbindet sich bekanntlich mit Alkoholen und Phenolen leicht zu Carbanilsäureestern und reagiert auch mit der SH-Gruppe in analoger Weise. Nach Goldschmidt finden diese Phenylcyanatreaktionen, welche bei Abwesenheit von Wasser erfolgen, in normaler Weise ohne Umlagerung statt und eignen sich daher zu Konstitutionsbestimmungen. Deshalb schien es zweckdienlich, obiges Urethan darzustellen. Zu diesem Zwecke wurde 1 g des Ausgangsmaterials mit der berechneten Menge frisch destillierten Carbanils (Siedepunkt 166°) im Einschmelzrohr 24 Stunden auf ca. 150° erhitzt. Nach dem Öffnen der Bombe bildete der Inhalt eine gelbbraune, zähe Masse, die beim Kühlen mit Eis durch Reiben fest wurde. Sie war unlöslich in Wasser, Alkohol und Methylalkohol. Aus verdünntem Eisessig umkristallisiert fiel der Körper in feinen, weissen, sich verfilzenden Nadeln aus; diese wurden mit Alkohol gewaschen und zeigten den Schmelzpunkt 230°, bei welcher Temperatur Zersetzung eintrat.

Die Analyse ergab:

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

Formel: $C_{34}H_{26}O_7N_4S$. Mol. = 634,4.

0,1686 g Substanz: 0,3967 g CO_2 und 0,006 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
64,31 % C	64,17 % C
4,12 % H	3,99 % H.

Stickstoffbestimmung.

0,1540 g Substanz: 12,2 ccm N bei 20° und 746 mm.

Berechnet:	Gefunden:
8,85 % N	9,05 % N.

Diese Resultate dürften übereinstimmend für die oben angenommene Molekularformel des bei der Einwirkung von Rhodanwasserstoff auf Chinon entstehenden Körpers sprechen; über die Stellung der SH-Gruppe zu den drei Hydroxylgruppen sagen sie nichts aus. Auch durch Oxydationsversuche konnte keine weitere Aufklärung erreicht werden, da schwächere Oxydationsmittel ohne Einwirkung auf das Ausgangsmaterial blieben, während die stärkeren vollständige Zerstörung herbeiführten. Mit Salpetersäure verschiedener Konzentrationen wurde bei verschiedenen Temperaturen ein brauner Körper erhalten, der aus Eisessig in kleinen Nadeln kristallisierte und bei ungefähr 161° unter Zersetzung schmolz. An der Luft zersetzten sich die Nadeln sehr bald und bildeten dann ein amorphes Pulver. Die qualitative Analyse ergab die Gegenwart von Stickstoff; es hatte also ausser der wahrscheinlichen Oxydation wohl eine Nitrierung

stattgefunden. Ein positives Resultat konnte jedoch nicht erreicht werden, da die verschiedenen Analysen um mehrere Prozente differierten.

Wenngleich die Einwirkung von Rhodanwasserstoff auf Chinon sehr glatt verläuft und das Ausgangsmaterial leicht in jeder gewünschten Menge erhalten werden kann, so ist letzteres doch so schwer weiteren Reaktionen zugänglich, dass ich auf Anraten des Herrn Professor Gattermann daher dieses Gebiet verliess, um die Untersuchung einer anderen Gruppe von aromatischen Schwefelverbindungen in Angriff zu nehmen, welche als Vorarbeit für spätere Versuche, die auf das gleiche Ziel hinauslaufen, wie der erste Teil, anzusehen sind.

Wie schon in der Einleitung gesagt wurde, schien es von Interesse, eine Reihe bisher unbekannter Derivate des p-Nitrothiophenetols darzustellen und deren Eigenschaften zu untersuchen. Da bei der Herstellung der Ausgangsmaterialien, die ja schon bekannt sind, teilweise anders verfahren wurde, als bisher geschah, so soll zunächst die Darstellungsmethode derselben beschrieben werden.

p-Nitrothiophenetol.

Zu einer Lösung von 100 g p-Chlornitrobenzol in 500 ccm Alkohol, die sich in einem geräumigen, mit Rückflusskühler verbundenen Kolben befand, wurde eine alkoholische KSH-Lösung durch den Kühler zugegeben. Die KSH-Lösung war so bemessen, dass auf ein Molekül p-Chlornitrobenzol

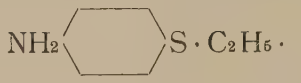
1,5 Moleküle Kaliumsulfhydrat kamen. Sie wurde in kleinen Portionen allmählich hinzugefügt und zwar wurde eine neue Portion immer erst dann zugesetzt, wenn die heftige Reaktion der vorhergehenden aufgehört hatte. Nach Zufügen der gesamten KSH-Lösung wurde noch wenige Minuten auf dem Wasserbad erwärmt und dann die rotbraune Lösung des Kaliumsalzes des p-Nitrothiophenols in Eiswasser gegossen und rasch an der Saugpumpe filtriert.

Das Filtrat wurde dann in konzentrierte Salzsäure gegossen, in der sich Eisstücke befanden, wobei das p-Nitrothiophenol in hellgelben Flocken ausfiel. Rasch abgesaugt und auf einem Thonteller abgepresst wurde es — ohne nochmaliges Lösen in Kalilauge und Fällen mit Salzsäure — direkt äthyliert. Es bringt keinen Vorteil durch nochmaliges Auflösen des p-Nitrothiophenols in Alkali und darauffolgende Filtration etwaige Spuren von sich bildendem Disulfid zu entfernen, da bei diesen Operationen an der Luft wohl ebensoviel Sulfid entsteht, das bei der Weiterverarbeitung aber garnicht stört. Die Ausbeute an p-Nitrothiophenol betrug bei dieser Methode ca. 75 % der Theorie, während das umständlichere Verfahren, wie es Williams (Dissertation Frbg. 1905) angibt, infolge unvermeidlicher Verluste nur selten mehr als 50 % der Theorie ergab.

Die Überführung in das p-Nitrothiophenetol wurde in folgender Weise bewerkstelligt. In die auf dem Wasserbad erwärmte Lösung von p-Nitrothiophenol nebst der berechneten Menge Natriumäthylat wurde durch den Rückflusskühler allmählich die berechnete Menge Bromäthyl gegeben und schliesslich bis zur Entfärbung erhitzt. Aus der vom entstehenden Bromnatrium abfiltrierten Lösung

scheidet sich das p-Nitrothiophenetol in langen, goldgelben Nadeln aus, die mehrere Centimeter lang werden können. Aus der Mutterlauge wurde der Rest durch Eingiessen in kaltes Wasser als feine, kristallinische Masse erhalten. Das reine Produkt schmilzt bei 43,5—44°.

p-Amidothiophenetol („Thiophenetidin").

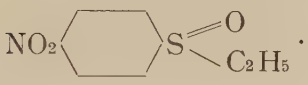


Die Reduktion zum „Thiophenetidin" wurde wie l. c. mit Zinn und Salzsäure ausgeführt. Die darauffolgende Dampfdestillation wurde jedoch vermieden, da sie sehr zeitraubend ist und die Ausbeute verringert. Vielmehr wurde das salzsaure Reaktionsgemisch heiss vom Zinn abgegossen, filtriert und etwas eingedampft. Beim Abkühlen schied sich dann das salzsaure Salz der Base kristallinisch aus. Dieses wurde abgesaugt und in einem geräumigen Kolben mit überschüssigem Alkali und viel Wasser erwärmt, wobei sich die Aminbase als Ölschicht auf der Oberfläche der alkalischen Lauge abschied. Es liess sich im Scheidetrichter von der wässerigen Schicht abheben, aus der durch Ausäthern noch eine verwertbare Menge Amin gewonnen werden konnte.

Die Ausbeute betrug ca. 75% der Theorie an reinem, bei 281° siedendem Produkt.

Sowohl vom p-Nitrothiophenetol als auch vom p-Amidothiophenetol wurden verschiedene Derivate dargestellt. Zunächst sollen nun die Abkömmlinge des p-Nitrothiophenetols behandelt werden.

p-Nitrophenyläthylsulfoxyd.



1 g p-Nitrothiophenetol wurde in Eisessig gelöst und unter Kühlung eine konzentrierte wässerige Lösung der berechneten Menge Kaliumbichromat und Schwefelsäure in kleinen Portionen unter Kühlung mit Eis und gutem Umschütteln hinzugefügt. Die Oxydation ging bei der niedrigen Temperatur sehr langsam vonstatten. Höher durfte die Temperatur jedoch nicht gesteigert werden, da dies sofort weitergehende Oxydation zum Sulfon bewirkte. Das Sulfoxyd fiel als feines Kristallpulver aus; die Ausbeute war jedoch gering, da das Sulfoxyd in Eisessig und Wasser ziemlich löslich ist und nur schwer daraus isoliert werden kann; ein Eindampfen der Lösung ist wegen der Gefahr der Weiteroxydation nicht angängig. Aus Alkohol kristallisierte das Sulfoxyd in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 173°.

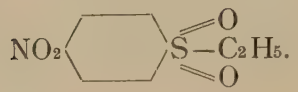
Analyse:

Formel: $C_8H_9NO_3S$. Mol. = 199,16.

0,1712 g Substanz: 0,1988 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
16,09% S	15,94% S.

p-Nitrophenyläthylsulfon.



Mit viel besserer Ausbeute verlief die Oxydation zum Sulfon, da diese Reaktion in der Wärme ausgeführt werden konnte. 1 g p-Nitrothiophenetol wurde in wenig Eisessig unter Erwärmen gelöst und in der Wärme die berechnete Menge Kaliumbichromat und Schwefelsäure hinzugefügt. Die Reaktion verlief rasch, und beim Erkalten der Lösung fiel das Sulfon in reichlicher Menge aus. Es wurde aus Alkohol in Form farbloser derber Nadeln erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 138°.

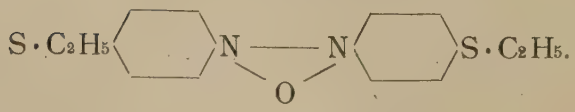
Analyse:

Formel: $C_8H_9NO_4S$. Mol. = 215,16.

0,1328 g Substanz: 0,1427 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
14,9% S	14,7% S.

p-Azoxythiophenetol.



Wie Gattermann gefunden hat, bildet das p-Azoxyphenetol sogen. „fliessende Kristalle“. Ich stellte deshalb den entsprechenden Thiokörper

dar, um zu sehen, ob auch dieser jene interessante physikalische Eigenschaft besitzt.

Die Reduktion des Nitrokörpers zur Azoxyverbindung wurde mit Zinkstaub in methylalkoholischer Natronlauge ausgeführt. 1 g p-Nitrothiophenetol in 10 g Methylalkohol gelöst wurde unter Zugabe von 1 g NaOH und überschüssigem Zinkstaub $2^1/_2$ Stunden lang auf dem Wasserbad unter ca. 700 mm Quecksilberüberdruck erhitzt. Darauf wurde der Methylalkohol zum grössten Teil abdestilliert und der Rückstand mit Wasser versetzt. Beim Abkühlen schieden sich goldgelbe Blättchen aus, die sich bei längerem Stehen vermehrten. Die wässerige Flüssigkeit wurde abfiltriert und das Reaktionsprodukt auf Ton abgepresst. Aus Methylalkohol kristallisiert das Azoxythiophenetol in goldglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 98°. In Wasser ist es unlöslich; leicht löslich in Alkohol, schwerer in Methylalkohol.

Die Substanz zeigt nicht die Eigenschaften der „fliessenden Kristalle", was bei dem von Kulenkampff dargestellten Thioanisolkörper ebenfalls nicht der Fall ist.

Analyse:

Formel: $C_{16}H_{18}ON_2S_2$. Mol. = 318,33.

0,1493 g Substanz: 0,2170 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
20,14 % S	19,96 % S.

Derivate des p-Amidothiophenetols.

p-Bromthiophenetol.

5 g der Aminbase wurden in einer Mischung von 20 g 48 %iger Bromwasserstoffsäure mit 100 g H_2O gelöst und mit der berechneten Menge Natriumnitrit diazotiert. Die Beendigung der Diazotierung gab sich durch einen deutlichen Farbenumschlag der Lösung von gelb nach grün zu erkennen. Hieraus wurde nach Sandmeyer mit Cu_2Br_2 das Bromid gewonnen; es schied sich als dunkelgefärbtes, dickes Öl aus, das mit Wasserdampf destilliert wurde. Das rohe Produkt konnte durch Destillation im Vakuum gereinigt werden; bei 146° und 12 mm Druck ging das Bromid als hellgelbes, nicht unangenehm riechendes Öl über.

Analyse:

Formel: C_8H_9SBr. Mol. = 217.

0,1610 g Substanz: 0,1733 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
14,77 % S	14,78 % S.

0,1706 g Substanz: 0,0672 g AgBr.

Berechnet:	Gefunden:
16,84 % Br	16,76 % Br.

Das p-Bromthiophenetol reagiert nicht mit Magnesium; es konnte also nicht der Grignard'schen Reaktion unterzogen werden, was Williams mit dem p-Jodthiophenetol gelang und ihn zum p-Thiophenetylaldehyd führte.

p-Benzoylamidothiophenetol.

5 g des Amins wurden mit Benzoylchlorid und Natronlauge im Probierrohr zur Reaktion gebracht. Die Benzoylverbindung schied sich beim Abkühlen als feste Masse aus, die nach dem Waschen mit Wasser auf Ton abgepresst wurde. Aus wenig Alkohol kristallisierte das p-Benzoylamidothiophenetol in rein weissen Blättchen, die bei 148° schmolzen.

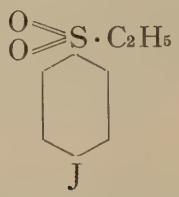
Analyse:

Formel: $C_{15}H_{15}ONS$. Mol. = 257,21.

0,1832 g Substanz: 0,1653 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
12,46 % S	12,39 % S.

p-Jodphenyläthylsulfon.



Aus dem Amidokörper wurde über die Diazoverbindung das p-Jodthiophenetol dargestellt, wie schon in der im hiesigen Laboratorium ausgeführten Arbeit von M. Williams beschrieben ist. Es ist ein angenehm riechendes, hellgelbes Öl, das bei 146—147° unter 11 mm siedete.

1 g des p-Jodthiophenetols wurde in Eisessig gelöst und mit der berechneten Menge in Eisessig gelösten Chromtrioxyds unter Erwärmen auf dem Wasserbad versetzt. Die Chromsäurelösung wurde tropfenweise unter fortwährendem Umschütteln zugegeben. Nachdem die Gesamtmenge der Chromsäure eingetragen war, wurde noch einige Minuten erwärmt und dann der Kolben, in dem die Reaktion ausgeführt war, in kaltem Wasser gekühlt. Hierbei fiel das Oxydationsprodukt in breiten Nadeln aus, die aus Alkohol umkristallisiert bei 83° schmolzen.

Analyse.

Formel: $C_8H_9O_2SJ$. Mol. = 296,09.

0,1894 g Substanz: 0,1478 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
10,82 % S	10,71 % S.

0,1243 g Substanz: 0,0982 g AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
42,87 % J	42,70 % J.

p-Thiophenetylcyanid.

4 g p-Amidothiophenetol wurden in 20 ccm konz. Salzsäure, die mit 100 ccm Wasser verdünnt war, gelöst und mit der berechneten Menge Natriumnitrit diazotiert. Die klare, grüne Diazolösung wurde in kleinen Portionen in eine Kupfercyanürlösung, die auf dem Wasserbad bei 60—70° gehalten wurde, eingetragen. Die Cyanürlösung war hergestellt aus 6 g Kupfersulfat und 13 g Cyankalium, die in je 50 ccm Wasser gelöst waren. Nach etwa 10 Minuten war die gesamte Diazolösung eingetragen, worauf das Reaktionsgemisch noch etwa ¼ Stunde auf dem Wasserbad verblieb. Das Nitril schwamm als gelbes Öl auf der wässerigen Schicht. Es wurde mit Wasserdampf übergetrieben und mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde durch Schütteln mit Natronlauge von etwas gebildetem Phenol befreit, worauf der Äther verdampft und das Nitril als helles Öl gewonnen wurde, das bei 234° unzersetzt siedete und eine stark lichtbrechende, angenehm riechende Flüssigkeit darstellte.

Analyse:

Formel: C_9H_9NS. Mol. = 163,16.

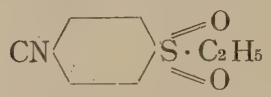
0,1630 g Substanz: 0,2326 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
19,65% S	19,57% S.

0,1882 g Substanz: 14,5 ccm N_2 bei 17° und 730 mm.

Berechnet:	Gefunden:
8,60% N	8,54% N.

p-Cyanphenyläthylsulfon.



In derselben Weise wie das p-Jodthiophenetol konnte auch das p-Cyanthiophenetol zum Sulfon oxydiert werden. 1 g des Cyanids wurde in Eisessig gelöst und in der Wärme mit der berechneten Menge Chromsäure oxydiert. Beim Verdünnen des Reaktionsgemischs mit Wasser und gleichzeitigem Abkühlen und Reiben an der Gefässwand wurde das Oxydationsprodukt ausgeschieden. Aus wenig Alkohol kristallisierte das Sulfon in farblosen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 35° liegt.

Analyse:

Formel: $C_9 H_9 O_2 NS$. Mol. = 195,16.

0,1591 g Substanz: 0,1886 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
16,43 % S	16,28 % S.

Thiophenetyl-p-Carbonsäure.

Während es nicht gelang, durch Einwirkung von Kohlensäure auf das Thiophenetylmagnesiumjodid diese Carbonsäure darzustellen, war es möglich, dies durch Verseifung des oben beschriebenen Nitrils zu erreichen, wenn auch die Verseifung Schwierigkeiten bereitet und infolgedessen geringe Ausbeuten ergibt. Gegen konzentrierte Salzsäure

oder (alkoholische) Kalilauge ist das Nitril auch in der Wärme beständig. Hochprozentische Schwefelsäure führte dagegen zur vollständigen Zerstörung. Nur mit Natriumcarbonat im Einschlussrohr und bei sehr hoher Temperatur war die Verseifung möglich. 1,5 g des Nitrils wurden auf 3 Röhren verteilt und zu je 0,5 g 15 ccm einer 10%igen Sodalösung gegeben. Die so beschickten Bombenrohre wurden 6 Stunden auf 300° erhitzt. Beim Öffnen der Bomben war der Inhalt bis auf einen kleinen Teil verseift. Da sich viel Kieselsäure aus dem Glas abgeschieden hatte, die mit dem Reaktionsprodukt innig vermischt war, musste der alkalische Bombeninhalt im Becherglas noch einmal erwärmt und von der Kieselsäure abgesaugt werden. Beim Versetzen der alkalischen Lösung mit Salzsäure fiel die Thiophenetyl-p-Carbonsäure in weissen Flocken aus. Sie wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und auf Ton abgepresst. Aus Alkohol kristallisierte die Säure in farblosen, glänzenden Schuppen, die bei 146° schmolzen.

Analyse:

Formel: $C_9H_{10}O_2S$. Mol. = 182,13.

0,1539 g Substanz: 0,1963 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
17,60% S	17,47% S.

Methylester der Thiophenetyl-p-Carbonsäure.

In eine Lösung von 0,5 g der Thiophenetyl-p-Carbonsäure in 10 ccm reinen Methylalkohols wurde

eine Stunde lang ein Strom trockenen Salzsäuregases geleitet. Das Reaktionsgemisch wurde dann im offenen Gefäss auf dem Wasserbad zur Entfernung der Hauptmenge des Alkohols und der Salzsäure erwärmt. Hierauf wurde die Flüssigkeit in eine verdünnte Kaliumcarbonatlösung gegossen, da hierin der Ester noch weniger löslich ist, als in Wasser. Er fiel in weissen Flocken aus, die zur Reinigung von nicht veresterter Säure mit alkalihaltigem Wasser gewaschen wurden. Nach dem Abpressen auf Ton kristallisierte der Methylester aus Methylalkohol in feinen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 179°.

Analyse:

Formel: $C_{10}H_{12}O_2S$. Mol. = 196,14.

0,1812 g Substanz: 0,2141 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
16,34% S	16,22% S.

p-Thiophenetylrhodanid.

5 g der Aminbase wurden in einer Mischung von 10 g H_2SO_4 und 50 g Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Natriumnitrit diazotiert. Die dunkelgrüne Diazolösung wurde in ein mit Rührer versehenes Gefäss gegossen, in welchem sich 4 g Kupferrhodanür befanden, und unter beständigem Rühren wurden nun 4 g Rhodankalium,

die in 20 ccm Wasser gelöst waren, allmählich hinzugegossen. Nach zweistündigem Rühren war die Reaktion beendet. Das p-Thiophenetylrhodanid bildete mit den anorganischen Bestandteilen eine zähe Masse, die sich schwer vom Gefäss und Rührer trennen liess. Die letzten Reste wurden mit Äther losgespült und die ätherische Lösung zur Hauptmasse gegeben. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde die zähe Masse des Rhodanids mit Wasserdampf destilliert, eine Operation, die wegen der geringen Flüchtigkeit des p-Thiophenetylrhodanids ca. 10 Stunden beanspruchte. Das Rhodanid ging als hellgelbes Öl von eigentümlichem, starkem Geruch über. Durch Schütteln mit Natronlauge wurde es gereinigt, mit Äther aufgenommen und nach Verdampfen der getrockneten ätherischen Lösung im Vakuum destilliert. Bei 185° und 11 mm Druck ging es unzersetzt über.

Analyse:

Formel: $C_9H_9NS_2$. Mol. = 195,22.

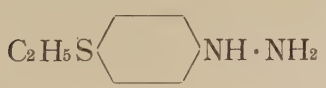
0,134 g Substanz: 0,3132 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
32,84 % S	32,72 % S.

0,1786 g Substanz: 11,75 ccm N_2 bei 18,5° und 736 mm.

Berechnet:	Gefunden:
7,19 % N	7,30 % N.

p-Thiophenetylhydrazin.



5 g p-Amidothiophenetol wurden in einer Mischung von 15 ccm konzentrierter Salzsäure mit

100 g Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Natriumnitrit diazotiert. Die grüne Diazolösung wurde mit Kochsalz gesättigt und hierauf eine Lösung von 20 g Zinnchlorur in 10 ccm konzentrierter Salzsäure in kleinen Portionen unter Eiskühlung und fortwährendem Rühren hinzugegeben, wobei sich das salzsaure Salz des p-Thiophenetylhydrazins als Kristallbrei abschied. Nach mehrstündigem Stehen wurde an der Saugpumpe abgesaugt und das salzsaure Salz auf Thon abgepresst. In einem Kölbchen wurde es hierauf mit überschüssiger Natronlauge übergossen und gelinde erwärmt. Dabei schied sich das freie Hydrazin als dunkelgelbes Öl ab, das mit Äther aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung wurde mit Pottasche getrocknet und der Äther verdampft. Das zurückbleibende Produkt wurde der Vakuumdestillation unterworfen, da es sich beim Sieden unter Atmosphärendruck vollständig zersetzte. Es destillierte bei 200° und 10 mm Druck als hellgelbes Öl; weder durch Kühlen mit Eis, noch durch Reiben konnte es in den festen Zustand übergeführt werden.

Analyse:

Formel: $C_8H_{12}N_2S$. Mol. = 168,22.

0,1631 g Substanz: 0,2286 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
19,05% S	19,25% S.

0,0796 g Substanz: 12 ccm N_2 bei 16° und 731,5 mm.

Berechnet:	Gefunden:
16,69% N	16,82% N.

Mit Benzaldehyd und Zimmtaldehyd ergab das Hydrazin keine festen Hydrazone, sondern nur ölige

Produkte. Die Acetylverbindung dagegen bildet einen kristallisierten Körper.

Acetylverbindung des p-Thiophenetyl-hydrazins.

0,5 g des Thiophenetylhydrazins wurden mit 0,5 g frisch destillierten Essigsäureanhydrids im Probierrohr erwärmt, und das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen. Die Acetylverbindung schied sich als weisse Masse ab, die nach dem Abfiltrieren und Abpressen auf Thon aus verdünntem Alkohol umkristallisiert wurde. Der Körper bildet schöne farblose Prismen vom Schmelzpunkt 112°.

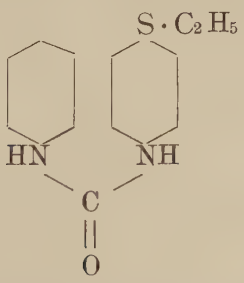
Analyse:

Formel: $C_{10}H_{14}ON_2S$. Mol. = 210,24.

0,1682 g Substanz: 0,1879 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
15,25% S	15,36% S.

Phenylthiophenetylharnstoff.



1 g des p-Amidothiophenetols wurde in einem kleinen Becherglas tropfenweise mit 0,75 g — das

ist etwas weniger als die berechnete Menge — Phenylcyanat versetzt. Ein Überschuss an Carbanil wurde vermieden, um die Bildung von Phenylurethan beim Lösen in Alkohol und Umkristallisieren daraus zu verhindern. Der Phenylthiophenetylharnstoff bildete sich sofort beim Zusammenbringen des Amins mit dem Carbanil. Er wurde aus Alkohol umkristallisiert und bildete feine farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 155°.

Analyse:

Formel: $C_{15}H_{16}N_2OS$. Mol. = 272,25.

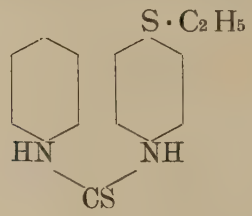
0,1597 g Substanz: 0,1376 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
11,77 % S	11,83 % S.

0,1490 g Substanz: 14 ccm N_2 bei 15,5° und 731 mm.

Berechnet:	Gefunden:
10,31 % N	10,50 % N.

Phenylthiophenetylthioharnstoff



In gleicher Weise wie mit Phenylcyanat reagierte das p-Amidothiophenetol auch mit Phenylsenföl. Das Reaktionsprodukt liess sich aus Al-

kohol umkristallisieren und fiel daraus in kleinen, farblosen Prismen aus, die bei 135° schmolzen.

Analyse:

Formel: $C_{15}H_{16}N_2S_2$. Mol. = 288,31.

0,1821 g Substanz: 16 ccm N_2 bei 18° und 736 mm.

Berechnet:	Gefunden:
9,74% N	9,77% N.

0,1612 g Substanz: 0,2621 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
22,24% S	22,35% S.

Oxydationsversuche mit dem p-Amidothiophenetol.

Da das p-Amidothiophenetol mit CrO_3 eine tiefviolette Farbe gab, die jedoch infolge weiterer Oxydation in Braun und Schwarz überging, bis schliesslich das Amin gänzlich zerstört war, lag es nahe, durch entsprechende Mässigung der Oxydation zu neuen Körpern gelangen zu wollen. Jedoch wurde trotz mehrerer Versuche mit den verschiedensten Oxydationsmitteln nichts erreicht. Erwähnt sei nur ein Körper, der bei dem Versuch entstand, mit Chloranil das p-Amidothiophenetol zu oxydieren.

2 g p-Amidothiophenetol wurden in möglichst wenig Eisessig gelöst und mit einer heissen Lösung von 3,12 g Chloranil, die ebenfalls in wenig Eisessig gelöst waren, versetzt und einige Minuten gekocht. Es bildete sich sofort ein tiefvioletter, glänzender Niederschlag. Dieser wurde abgesaugt und durch Waschen mit warmem Eisessig von überschüssigem Chloranil befreit. Aus Ligroin kristallisierte das so erhaltene Produkt in violetten,

metallisch glänzenden Nadeln, die bei 260° unter Zersetzung schmolzen.

Die Analysen ergaben folgendes:

Formel: $C_{22} H_{20} O_2 N_2 S_2 Cl_2$. Mol. = 479,24.

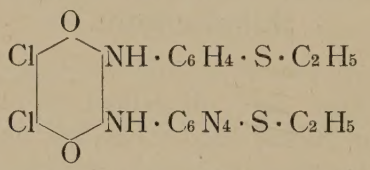
0,1652 g Substanz: 0,1609 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
13,38 % S	13,36 % S.

0,1317 g Substanz: 0,0792 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
14,79 % Cl	14,88 % Cl.

Diese Analysenresultate sprechen für einen Körper der Konstitution:



Eine Oxydation des p-Amidothiophenetols hat also nicht stattgefunden.

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1905 und 1906 im Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. B., philosophische Abteilung, ausgeführt.

Herrn Professor Dr. L. Gattermann spreche ich auch an dieser Stelle meinen Dank aus für seine Unterstützung mit Rat und Tat.